

Tin 및 Tin-Free 방오도료에 대해서

성 호 진 <동주산업(주) 기술부장>

1. 머릿말

선박 및 각종 해양구조물이 해수 중에 놓이면 해중의 부착성 생물, 즉, 물때(Slime=해양 박테리아 및 규조류), 따개비(Barnacle), 굴, 담치, 파래김 등이 성장 번식하여 표면에 부착하게 된다. 이러한 생물들이 부착하게 되면 선체 저항 및 중량이 증가되어, 항해속도의 저하와 연료비가 증대되어 경제적 손실을 가져온다.

이와 같이 해양 생물들의 부착으로 인한 오손(생물부착에 의한 오염손실)이라는 의미로, 생물오염(Fouling≒Slime에 의한 것을 미시오염(Microfouling), 따개비 같이 큰 생물에 의한 것을 거시오염(Macro fouling)이라 함을 방지하기 위해서, 도료에 유효한 기능 및 수단을 부여한 것을 방오도료라고 한다.

선저도료의 역사는 구약성서의 창세기 6장 14절에 기록된 『노아의 방주』에 역청질을 도장한 것이 시초이며, B.C 3000~1000년경 이집트인, 페니키아인, 칼다크인은 목선에 동물유, Tar, Wax 등의 천연물질을 도장하여, 방수와 목재의 내구성 및 해충의 방제를 도모했다고 한다. 최초의 실용적인 선저도료는 1860년경 영국 리버풀에서 소개되었던 것으로 송근유(Rosin), 황산동(CuSO₄) 및 금속석鹸(Metal-soap)을 별도로 구분하여 도장 직전에 가열용융하여 도장한 것이 방오제를 포함시킨 방오도료의 시초로, 이때부터 선저도료가 방청용(Anticorrosive : 이하 A/C로 표기함)과 방오용(Antifouling : 이하 A/F로 표기

함) 도료로 용도상의 의미로 구분하게 되었다.

세계 2차 대전 전후에는 주로 천연수지에 초산구리, 수산화합물(주로 페로시안화수은), 아산화동을 방오제로 사용하였으나, 2차 대전 중에, 도료용 합성수지의 개발로 그 후에는 합성수지를 이용하여 보다 진보된 방오도료가 실용화되기 시작하였다.

2. 본론

(1) 해양생물의 부착

생명의 근원인 바다에는 수많은 생물이 서식하고 있는데, 해안이나 얕은 여울, 바위표면에 부착해서 번식하는 생물은, 선저 또는 해중 구조물에도 부착해 성장한다.

부착생물 중에는 식용으로서 유용한 것도 있으나, 『인간에게 손해를 준다는 견지』에서 부착생물을 오손생물(Fouling organism)이라고 한다. 부착식물은 광합성을 하기 때문에 빛을 받는 장소나, 수심이 얕은 곳에 생육하고, 암소나 수심이 깊은 곳에서는 생육하지 않지만, 부착동물은 암소에서든 생육하며, 먹을 것이 많고 얕은 곳에 번식하기 쉽다.

따개비 등의 부착동물은 먼저 유생(Larva)이 해중에 떠다니다가 단단한 기반을 보게되면 점착물질을 방출해서 부착한 다음에 변태, 고착 및 성장을 하게된다. 유생은 유속이 빠른 장소에서는 부착하기가 어려우며, 1~2Knot를 초월하면 부착하지 못하게 된다. 부착식물은 수많은 포자(S-

pore)를 방출해 포자가 기반에 착생하여 발아하고, 성장한다. 포자는 매우 작기 때문에 항해중의 선박의 선저부에 쉽게 부착 성장한다. (10.7Knot의 속도에서도 포자가 부착됨)

이와 같이 비교적 큰 오손생물(Macrofouling)에 대해, 미생물을 주로 하는 오손물(Microfouling)은 Slime이고, 일반적으로 물때라고 하는 것이다. Slime은 박테리아, 규조 등의 미생물과 그들의 배설물, 특히 생물의 사해 등에서 유래하는 테트리다스, 매우 작은 모래알갱이 및 오물 등에서 파생된 무기질체가 혼합된 것이다. 해수 중에 침지된 정체물에는 수분 내에 단백질층(한시간내)이 생기고, 박테리아가 부착(1~5일내)하고, 연이어 규조류가 부착(5~7일내)하게 된다. Slime의 형성은 대형생물의 유생이나 포자의 착생을 촉진하는 것으로 알려져 있다. 해양 생물의 종류와 생육속도는 수온 및 해역에 따라서 다르고, 수온이 높은 계절이나 해역에서는 생장이 빠르고, 특히, 도시에 접해 있는 항만에서는 오손생물의 번식이 빠르며, 해수 중에 부착생물류의 종류는 약 2,000여 종에 달한다.

(2) 오손생물로 인한 피해

선저부위의 오염에 의한 피해는 선속의 저하, 연비증대로 이어져 경제적 손실이 크게 된다. Barnacle 등이 부착하면 그 제거와 오염부위의 보수를 위해 노력과 시간의 낭비가 발생하게 되며, Slime의 부착은 도료를 덧칠할 때에 제거가 불완전하면, 도막 박리의 원인이 되기도 한다.

수산 양식용 어망이나 정지망에도 생물이 부착하여, 해수의 흐름을 방해하여 양식 어류를 산소 결핍증으로 죽게도 하고, 병을 유발시키는 원인이 되기도 한다. 또, 어망으로부터 부착생물의 제거 작업이나 어망 교체작업이 매우 어려울 뿐만 아니

〈표 1〉 유기 주석 화합물의 종류와 용도

분류	화학구조식	일반식	용도	범례
1량체	$\begin{array}{c} X \\ \\ R-Sn-X \end{array}$	$R_1 Sn X_3$	합성용 단량체	R: Butyl, Phenyl, Cyclohexyl, Octyl기 등. X: -Cl(염소), -F(불소), -H(수소), -OH(수산기), -OOCR(에스텔기)
2량체	$\begin{array}{c} X \\ \\ R \\ \\ R-Sn-X \\ \\ X \end{array}$	$R_2 Sn X_2$	열안정제, 촉진제	
3량체	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-Sn-X \\ \\ R \end{array}$	$R_3 Sn X$	농약, 목재 방부제, 방오제	
4량체	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-Sn-R \\ \\ R \end{array}$	$R_4 Sn$	-	

라 양식어의 발육을 느리게도 한다.

화력발전소에서 냉각수로 해수를 이용하고 있는 해수도입관 및 배수로에 따개비 및 담치가 부착하여 번식하게 되는데, 이때 냉각효율을 저하시키며, 계속 방치하면 관이 폐쇄되기도 한다.

(3) 유기 주석 화합물

(Organo Tin Compound)

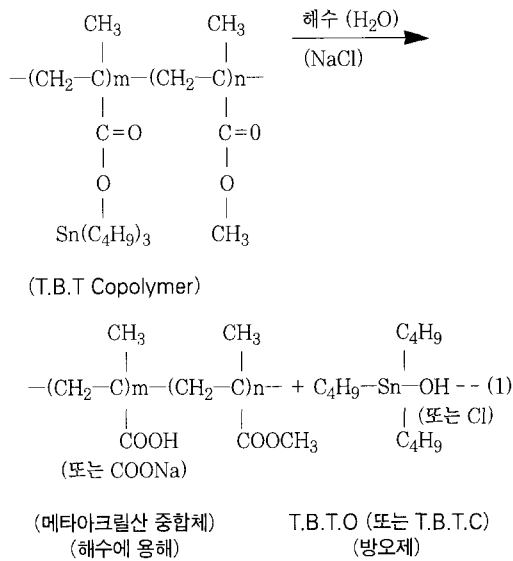
OTC(Organo Tin Compound : 이하 OTC라 함)는 가장 널리 사용되고 있는 유기 금속 화합물 중의 하나로 1925년에 방충제로 처음 적용⁽¹⁾된 후에 점차 다른 목적으로도 사용되기 시작하였다. OTC의 주 사용목적별로 크게 3가지로 나눌 수 있는데, ① P.V.C 등 합성수지의 열 안정제, ② 합성수지의 촉매제, ③ 독물로서 방충제, 살충제, 방오제이다.

OTC(일반식 : $R_n Sn X_{4-n}$, $n=1\sim 4$)는 〈표 1〉과 같이 금속 주석(Sn)에 알킬(Alkyl)기 또는 아릴(Aryl)기가 1~4개로 결합된 화합물을 말한다.

또, R의 수에 따라 1량체, 2량체, 3량체 및 4량체로 구분되며, X의 성분 및 R과 X와의 구성에 따라 많은 유도체가 있으며, 각각의 활성 및 독성에 따라 다용도로 사용된다.⁽²⁾

(4) SPC용 유기주석 중합체

방오도료에 사용되는 유기주석 폴리머는 주로 트리부틸틴메타아크릴레이트(TBTMA = tributyltin methacrylate) 공중합체이다. TBTMA는 메타아크릴산(MA)과 비스-n-트리부틸틴옥사이드(TBTO)로부터 합성되는데, 이것은 다른 아크릴 단량체(Acryl monomer)와도 쉽게 공중합한다. TBTMA계 이외의 유기주석계 중합체(Organotin polymer)의 연구도 많이 알려져 있다. TBTMA 공중합체는 pH 8.1-8.3의 해수중에서 반응식 (1)과 같이 가수분해된다.



폴리머 상태에서는 살균효과를 가지지 않으나, 가수분해반응이 일어나면서부터 트리부틸틴모노머(반응식(1)에서 TBTO나 TBTC를 말함)가 생성되어 방오제로 거동한다.

한편, 분해된 아크릴 폴리머에 카르복실기

(Carboxyl-Group)가 생성되어 알칼리성인 해수중에서 조금씩 용해되어간다. 폴리머중에 카르복실기의 결합수 비율에 따라서 해수에 대한 용해성이 결정된다. 일부는 카르복실기와 이온화된 해수중의($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^-$) 금속성분과 검화반응하여, 용해되기도 한다.

그리고, 유기주석계 폴리머는 조막성능이 우수하며, 수지 단독으로 안료나 방오제의 비히클로서 사용되며, 아산화동 등 기타의 방오제와 병용하여 방오효과를 높힐 수가 있으며, 방오제의 함량을 조정하여, 용출율을 제어(Control)할 수가 있다. 도막은 용해되어 소모되기 때문에 도막표면에는 방오 불활성 물질이 남지 않고, 항상 활성 방오도막이 해수에 노출되고, 더구나, 장기방오의 도모는 도막두께로 방오기간을 연장할 수 있으므로, 장기방오형 도료로서 1970년대 Oil Shock 이후부터는 선저용 방오도장에 대량적으로 사용케 되었다.

(5) Tin 화합물이 환경에 미치는 영향

유기주석 화합물은 선저 방오도료용 방오제로서의 유익성에 비하면 급성독성, 환경독성이 높은 화합물은 아니지만, 해양생물의 세포에 대한 침투성이 구리보다 크고, 세포의 mitochondria(세포질 속의 호흡을 맡는 소기관 : 독자적인 DNA를 갖고 있음)에 작용한다고 알려져 있으며, 방오능도 구리보다 10배의 효과가 있다고 알려져 있다. 그러나, 이것은 환경에의 잔류성, 축적성이 높기 때문에 해수, 패류, 어류중에 잔류, 축적된다는 것이 보고되었다.^{(3),(4)} 인체에 대한 독성은 1차적으로 중추신경을 침해하는 성질이 있고, 다량으로 섭취하면 간장장애 및 빈혈을 일으킬 수 있다고 보고되어 있다. 그러나, 먹이사슬로 인하여 사람이 섭취하여 일어나는 어떤 장애현상도 보고된 적은 없다. 다만, 해양환경에 미치는 영향으로서 권패류의 임포섹스『Imposex : 암컷에 수컷의 생식기가 생기는 현상』를 유발하며, 각질을 파괴하여

〈표 2〉 전세계에서 Imposex가 보고된 해산 권패류의 종 (91종)

류	과	종
Neogastropoda (신복족류)	Muricidae (뿔소라과)	43
	Pyrenidae (무투과)	3
	Buccinidae (굴뎀이과)	16
	Melongenidae (털탑고둥과)	4
	Nassaridae (좁쌀무늬고둥과)	5
	Fasciariidae (긴고둥과)	4
	Olividae (대추고둥과)	2
	Marginellidae	1
	Conidae (청자고둥과)	2
	Turridae (언챙이고둥과)	2
	Terebridae (송곳고둥과)	2
Cancellariidae (감생이고둥과)	1	
Megagastropoda (중복족류)	Strombidae (수정고둥과)	1
	Naticidae (구슬우렁이과)	1
	Cymatiidae (수염고둥과)	3
	Tonnidae (위고둥과)	1

〈표 3〉 해수중의 DBT 및 TBT 농도 측정 현황(7), (8)

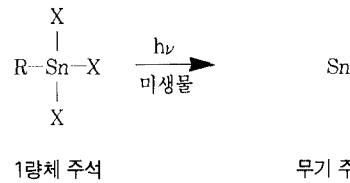
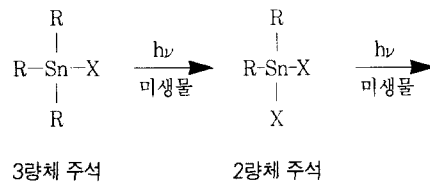
장소	국명	DBT($\mu\text{g}/\text{l}$)	TBT($\mu\text{g}/\text{l}$)
Cheasapeake Bay	U.S.A	N.D~0.30	N.D~1.00
Sandiego Bay	U.S.A	N.D~0.44	N.D~0.93
Honolulu Harbor	U.S.A		N.D~0.38
Alawai Harbor	U.S.A		0.10~0.21
Pearl Harbor	U.S.A		N.D~0.02
Arcason	France		0.1~0.3
Brixham Harbor	England		0.23~0.56
Toruay Harbor	England		0.15~0.20
Sutton Habor	England		0.85~0.88
Hiroshima Bay	Japan	N.D~0.09	N.D~0.07
Maizuru Bay	Japan	0.06~0.27	0.09~0.28
Shitamatsu Bay	Japan	0.03~0.07	0.05~0.07
Pusan Bay	Korea	N.D~0.032	N.D~0.055

사멸케 한다고 하는 것이 보고된 사례가 많으며, 어류까지도 유기주석 화합물의 체내 축적성이 보고되고 있다.

세계 각국에서 해산 권패류의 Imposex가 보고된 종류는 총 91종⁽⁵⁾으로, 그 현황을 〈표 2〉에 나타내었다. 우리 나라에서도 진해만 해역에서 채취한 참굴(Oyster) 및 담치에서 Imposex 현상이

발견된다고 발표된 바 있다.⁽⁶⁾ 또한, 해수중의 Tin 화합물의 오염도를 알기 위해 각 연안에서 측정한 DBT 및 TBT 화합물의 농도를 〈표 3〉에 나타내었다.

방오도료로부터 해수 중에 용출된 T.B.T 화합물은 〈그림 1〉과 같이 광분해 또는 미생물 분해되어 최종적으로 무기 주석(Sn)이 되고, 무독화되어진다고⁽⁹⁾하여 해양환경 측면에서 볼 때 매우 적합한 방오도료라고 알려져 왔었다.



〈그림 1〉 유기 주석 화합물의 분해도

그러나 프랑스, 영국등의 굴 양식장에서 성장불량, 기형, 개체 감소 등이 발생되고, 캐나다, 아메리카, 오스트레일리아, 일본 및 국내에서도 T.B.T 화합물이 연안해역에서 해양오염을 일으키는 생태학적 영향인자라는 것이 밝혀짐에 따라^{(3),(4)} 각국에서 선저 방오도료 및 어망용 방오도료에 사용되는 OTC의 규제가 1982년 프랑스를 필두로 하여 도모되기 시작(표 4-1 참조)하였고, 국제해사기구(IMO)의 해양환경보호위원회(MEPC)는 『T.B.T 화합물이 생태학적 및 경제적으로 중요한 해양생물체에 실질적인 독성의 위험 및 기타 장기간에 걸쳐 임팩트(Impact)를 가져올 수 있다』는 내용으로 T.B.T에 관한 결의문을 채택했다. MEPC는 각국 정부가 이러한 악영

향을 제어하는 효과적인 수단을 채용해서 적절한 조치를 고안할 것을 권장하고, 그 잠정 조치로서 다음의 대책을 제안한 바 있으며,

① 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 이상의 평균 방출 속도를 가진 유기주석계 방오 도료의 배제

② 도장, 도막제거, Cleaning, Blasting, 폐기물 처리 또는 그와 같은 시설로부터의 run-off(운용과정에서 제거하여야 할 불량품)의 결과로서 T.B.T가 해양환경에 유입되지 않도록 하기 위한 선박 보수 및 건설 설비에 대한 관리 실행 지침

③ 유기주석계 방오제에 대한 대체품의 개발

④ 제어수단의 유효성 monitoring 및 communication

MEPC 38 (96년 3월)에서 2006년 1월 1일까

지 전세계의 유기주석 화합물의 사용 금지를 결정하고, 전면 폐지하는 것에 대해 전세계가 합의를 이루었다. MEPC 41 (98년 3월) 및 MEPC 42 (98년 11월)에서 전폐를 실현하는 것을 심의하기로 되어 있다.

우리 나라는 해양수산부에서 해양(연안)생태계와 수산자원 보호의 일환으로 T.B.T 함유도료가 선박 등에 사용되는 것을 단계적으로 금지하기 위해서 <표 4-2>와 같이 규제를 도모하고 있다.

(6) Tin-Free화의 흐름

방오도료의 역사 중에서 가장 획기적인 것은 T.B.T-Polishing형 방오도료이다. 이것은 앞서도 언급된 바와 같이 T.B.T-Polymer는 도료 상에서 Matrix의 역할을 하면서 해수 침적시는 가수분해 반응으로 방오제를 방출한다는 것이다.

이러한 특성 때문에 방오기간의 장기화, 도막 표면의 평활화로 인한 연비 절감 효과 극대화, 아산화동과 병용 사용할 때 탁월한 방오성능의 효용성 때문에, 1970년대 이후부터 T.B.T 공중합체도료가 방오도료의 주류로 접하게 된 이유이다.

이때부터 T.B.T 공중합체형 도료를 대량적으로 사용한 결과, 저분해성 및 환경 축적성에 의한 환경 오염으로 생태계 파괴라는 점이 부각되어 점진적으로 Tin-Free화가 도모되기 시작하였다.

<표 4-1> 세계 각국의 유기주석계 방오도료에 대한 규제 현황표

국가	규제연도	대상구분	규제내용 및 취급법	비고
미국	1988년	25m미만 선박 25m이상 선박	Tin계 방오도료 사용금지 용출량 TBT로 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 이하	알루미늄 선박 제외 미시간주 3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 이하 등록제 실시
EU 국가	1991년 6월	25m미만 선박 25m이상 선박	Tin계 방오도료 사용금지 20L이하의 용기 판매금지	영국, 핀란드, 벨기에, 아일랜드, 네덜란드 등록제 실시
비EU 국가 ① 스웨덴 ② 스위스	1992년 1월	25m미만 선박 25m이상 선박	Tin계 방오도료 사용금지 용출량 TBT로 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 이하	등록제 실시 스위스 : 호수 운항 선박은 Tin 방오도료 사용금지
캐나다	1987년	25m미만 선박 25m이상 선박	Tin계 방오도료 사용금지 용출량 TBT로 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 이하	알루미늄선 제외 등록제 실시호 주
호주		25m미만 선박 25m이상 선박	전면사용금지 용출량 TBT로 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 이하	등록제 실시
뉴질랜드			TBT 함유 방오도료 도장금지	등록제 실시
일본	1992년 1997년		조선공업회가 신조선, 수리선 Tin계 방오도료의 사용을 자율적으로 전면금지 실시 완전금지	알루미늄 선박 제외

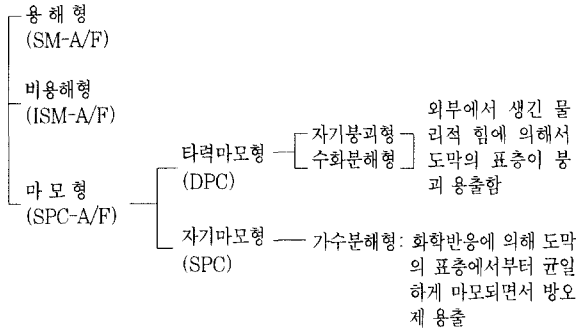
<표 4-2> 우리나라의 OTC 방오도료의 단계적 규제 조치 내역

규제대상	규제시기	비고
연근해 어선, 잠중선, 어망, 어구, 해양구조물	99년중	◎ 잠중선 : 예인선, 부선, 요트 등 ◎ 해양구조물 : 일부 또는 전부가 바닷물과 접촉하거나 접촉할 수 있는 구조물 또는 시설물
내항 여객선	2000년 1월부터	
내항 화물선	2000년 1월부터	
외항선(여객선, 화물선), 원양어선, 알루미늄 선박	국제해사기구(IMO)의 합의 결정 시기부터	

(7) Tin-Free형의 A/F 도료

Tin-Free형의 A/F 도료도 Tin계 방오도료와 마찬가지로 방오제 용출기구에 따라 분류되며, <표 5>에서 보는 바와 같이 다양하게 제조되고 있다.

<표 5> 무주석계 선저 방오도료의 분류



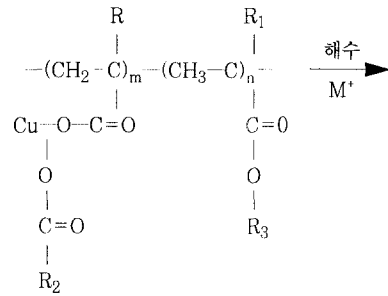
특히, Tin의 오염에 대한 대책으로 개발된 초기 Tin-Free형 도료는 Tin계 방오제를 사용하지 않고, 대체 방오제를 혼용하여 Tin-Free화가 되어진 것으로서, 타력마모형(DPC) 도료이다. 이는 자기붕괴형 또는 수화분해 형태로, 가수분해 같은 화학반응이 일어나는 것이 아니라, 도막 표층에 물의 침해로 의한 팽윤 및 용해되어 마모되는 것으로, 가수분해형처럼 Polishing 표면이 완전히 매끈한 (Perfectly Smooth) 면은 되지 않더라도 도막이 계속해서 갱신(Renewing)되기 때문에 엄밀하게 말하면 다르나, Self Polishing이라고도 한다.

또한, 붕괴형이나 수화분해형 A/F 도료는 T.B.T 공중합체처럼 Matrix 자체가 가수분해되거나, 가수분해로 인한 방오제를 방출하지는 않는다. 그러므로, T.B.T 공중합체 방오도료에 비해 장기방오성 및 고방오성이 부족하다. 그 이유는 ① 수지자체로부터 방오제 용출이 없다는 것, ② Tin-Free 형 방오제는 아산화동 및 유기독물(Organic Biocide)로서 미시 유기체(Micro Organism)의 초기 오염에는 유효하나, 거시 유기체(Macro Organism)에 대한 장기 방오능은 부족

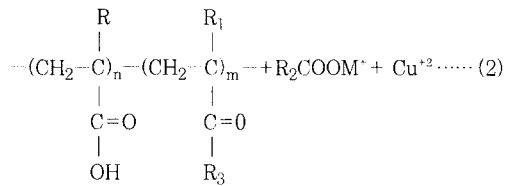
하다. ③ 가수분해되어 마모되는 것과는 달리 미세하나마, 수화 및 붕괴되는 도막 입자의 크기 및 정도에 따라 도막의 마모도가 다르며, 계속 침수되는 조건하에서는 수화 층이 두껍게 될 수도 있고, 수류압에 따라 마모도가 지배되기 때문에, 이 계통의 방오도료는 방오기간이 대략 30~36개월 정도가 보통이다.

그래서, T.B.T-공중합체로 만든 Tin-SPC 도료는 방오기간을 5년까지 도모할 수 있기 때문에 이에 필적할만한 Tin-Free SPC 도료가 요구되는 것은 당연하다고 할 수 있다.

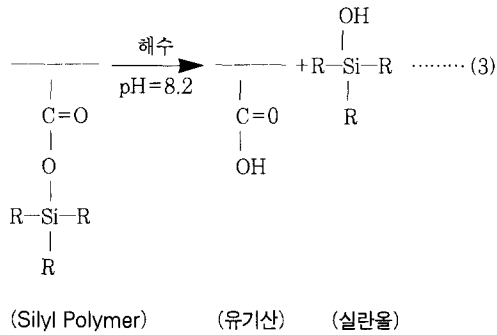
근년에 Matrix 자체가 해수에서 가수분해 생성물이 극미한 방오성을 가지거나, 또는 방오능이 전혀 없더라도 가수분해 작용이 있어 붕괴형 및 수화 분해형의 단점이 보완된 도료가 시장에 출현되었다. 이 계통의 수지는 전기음성도상 Tin과 비슷한 Cu, Zn, Co, Si 등의 금속 및 비금속 이온을 모체로 하여 합성 개발된 것으로서 그 가수분해 반응식을 표기하면 반응식 (2) 및 (3)과 같은 것들이다.^{(5),(10)}



(동 아크릴레이트 중합체)



(메타아크릴산 중합체) (Carboxylic Acid 염) (동이온)



위 반응식에서 보는 바와 같은 방오도료는 가수분해성으로 말미암아 일정한 용출속도로 조정할 수 있기 때문에 장기적으로 방오성능의 유지가 가능하며, 도막표면의 평활성도 얻어지기 때문에 연료비 절감효과도 기대된다고 할 수 있다.

다만, T.B.T 공중합체 도료와 비교할 때(반응식 (1)참조) Matrix 자체에서 생성되어 용출되는 독성이 큰 방오제의 용출이 없기 때문에 도막의 가수분해시의 도막중 방오제의 용출률을 잘 조정하여야 되므로 방오 안정성 면에서 부족하다고 볼 수 있다.

방오도료가 방오기능을 나타내기 위해서는 도막이 노출되는 조건(통기량, 수질, 수온, 수류압) 하에서 방오제가 임계농도 이상의 양으로 해수중에 용출되어야 한다. 최근에 연구 검토된 해수중 부착생물에 대한 방오 유효한계치(임계용출율)는 <표 6>과 같은 양이라고 보고되어 있다.⁽¹¹⁾

<표 6> 방오제의 임계용출량 (방오유효한계치)

부착생물	방오제	구리이온(Cu)	TPTF
따개비 (Barnacles)		16 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$	2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$
해조류 (Algae)		22 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$	5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$

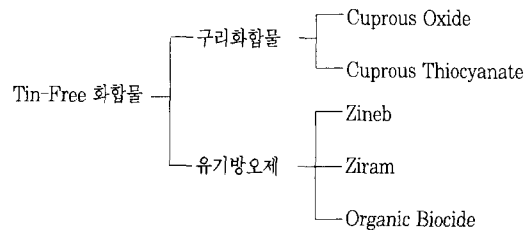
일반적으로 알려져 있는 유효한계치인 Cu=10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 로 설정된 것은 미국 Florida 해안에서 2개월 간 침적결과 구리분이 9.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$

까지는 생물부착 방지능이 우수한 결과로 나타나 최저한계치를 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 이상으로 유지하면 안전하게 방오할 수 있다고 한데서 비롯되었다.⁽¹²⁾

(8) Tin-Free용 방오제의 종류

Tin-Free용 방오제는 Tin 화합물을 사용치 않고, Tin 이외의 무기 및 유기 방오제가 사용되고 있으며 크게 분류하면 <표 7>과 같고, 현재 많이 검토되며 사용하고 있는 유·무기계 방오제를

<표 7> Tin-Free용 방오제의 분류



<표 8>에 나타내었다.

Tin-Free용 A/F 도료는 앞에서 언급한 가수분해성 Cu, Si의 유기 중합체를 Matrix로 하고 Tin-Free용 방오제로 구성되어 있다. 이러한 Tin-Free SPC 도료는 T.B.T SPC-A/F에 비해 Polishing 정도는 비슷하나, 수지 자체의 가수분해 생성물이 방오성이 없거나, 미약할 뿐만 아니라, 표 8.에서 언급된 각종 방오제가 Tin계 화합물의 독성(T.B.T.O : Oral-Rat LD₅₀ 127mg/kg, T.B.T.F : Oral-Rat LD₅₀ 94mg/kg, T.P.T.F : Oral-Rat LD₅₀ 500~1170mg/kg)보다 약하기 때문에 장기 완전방오성은 현재까지는 보장할 수 없다고 본다. 또, <표 6>에서 보는 바와 같이 Tin 화합물을 사용치 않은 경우 장기방오성을 도모키 위해서 아산화동의 방오능에 의존하여야 하므로, TVC가 상당히 높아야 한다. 그러나 통상 국제 무역간에 사용되는 대형상선의 운항속도는 14~16Knot의 속도로 운항하고, Dry Docking In-

〈표 8〉 유기 금속 및 비금속 화합물의 방오제 일람표

화학명	분자식	용해도 (20°C)	Oral-Rat LD ₅₀	상품명	제조사
Manganese ethylene bisdithiocarbamate	(CH ₂) ₂ HNSCS) ₂ Mn			Mannef	
dizincdimethyldithiocarbamate	(CH ₃ CH ₂ NSCS) ₂ Zn			Ziram	
2-methylthio-4-t-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine	(CH ₃) ₃ CHNC(NH) ₃ SCH ₃ CNHCH(CH ₂) ₂	7mg/l	2000mg/kg	Irgarol 1051	Ciba-Geigy
2,4,5,6-Tetrachloro iso-phthalonitrile	C ₆ Cl ₄ (CN) ₂			Nopococide-N-96	Nopco
3-(3,4)-dichlorophenyl-1,1-dimethylurea	(CH ₃) ₂ NCONHC ₆ H ₄ Cl ₂	35mg/l	4150mg/kg	DCMU	Ancom-Berhad
Zinc ethylene 1,2-bis dithiocarbamate	(C ₄ H ₆ ZnN ₂ S ₄) _n	10mg/l	5200mg/kg	Zineb	Atochem
Copper thiocyanate	CuSCN			Copper Thiocyanate	BARDYKE
4,5-dichloro-2-N-Octyl-3(2H) isothiazine	(CCl) ₂ NC ₈ H ₁₇ SCO			Seanine	Rohm&Haas
N-Fluorodichloromethyl thiophthalimide	C ₆ H ₄ (CCO) ₂ NSCFCl ₂			Priventol A-3	Bayer
N-N-dimethyl-N'-phenyl-(N-fluorodichloromethylthio) Sulfamide	(CH ₃) ₂ NSO ₂ N(C ₆ H ₅)(SCCl ₂ F)		4760mg/kg	Priventol A-4	Bayer
2-pyridinethiol-1-oxide zinc complex	C ₅ H ₅ NOSZnSONC ₅ H ₅	0.8mg/l	269mg/kg	Zinc Omadine	Olin
2-pyridinethiol-1-oxide copper complex	C ₅ H ₅ NOSC ₅ H ₅			Copper Omadine	Olin
Tetramethylthiourandisulfide	(CH ₃) ₂ NSCS-SCSN(CH ₃) ₂				
Cu-10%-Ni 합금	Cu-Ni				
2,4,6-Trichloro phenyl maleinimide	C ₆ H ₂ Cl ₃ N(C=CCO) ₂			Thiuram	

terval이 대략 30~36개월이 일반적이므로, 이때는 Tin-Free SPC 도료를 적용할 수가 있다.

기타 방오제를 사용치 않고, 물질 자체의 발수 성능에 착안하여 제조된 A/F 도료도 있으며, 도장에 의한 방법이 아닌 해수전해법 및 동합금법 등이 Tin계 방오도료 대체방오법으로 모색되고 있으나, 완전치 않고 향후 지속적인 연구가 필요하다.

3. 맺음말

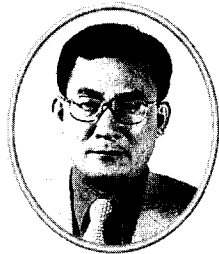
『지구 환경을 아름답게 유지한다』고 하는 것은 화학산업에 있어서 최대의 과제라는 것은 두말할 나위가 없다. 해양환경 보전에 있어서도 오염원인 방오제의 사용을 기피하고, 또 억제하여야 한다는

세계적 추세에 따라 Tin-Free화로 계속 나아갈 것이다. 현재 Tin-Free SPC-A/F 도료의 개발에 가장 적극적이고, 선두를 점하고 있는 나라는 일본이다. 우리나라도 이제 Tin의 규제안이 마련되었으므로, 최종적인 개발 목표는 방오제를 전혀 함유하지 않은 방오도료 연구에 두고, Tin-Free화 및 생태계 변화를 일으키지 않는 방오도료의 연구에 산, 학, 관의 유기적인 공조체제를 갖추어 세계 일등 조선공업국의 면모를 갖출 수 있도록 대응하는 것이 바람직 하다고 본다.

참고 문헌

- [1] Thomson et al. : Organotin compounds in the aquatic environment : scientific

- criteria for assessing their effects on environmental quality. National Research Council Canada. pp. 284 (1985)
- [2] 杉井弘一, 新川泰利 : 化學と工學, 30, 869 (1977)
- [3] Department of the Environment, Central Directorate Of Environmental Protection : "Pollution Paper No. 25 : Organotin Antifouling Paints Environmental Considerations", Her Majesty's Stationery Office, London (1986)
- [4] M.D Miller, L. Renberg, G. Rippen : Chemosphere, 18. 2015 (1989)
- [5] 本田芳裕 : 有機錫系船底防汚塗料使用禁止以降の革新的技術 : 塗裝工學 Vol. 32, No. 8 (1998)
- [6] 심원준 : 진해만내 트리부틸주석과 트리페닐주석의 오염 및 생물 농축 : 서울대학교 석사논문 (1996)
- [7] 高橋一暢 : 日本化學會誌. 367 (1991)
- [8] Hwa-Seon Choi, et al : Determination of mono-, di-, and tributyltin compounds in seawater of several bays in Korea : Bull. Korea Chem. SOC, Vol. 14, No. 2 (1993)
- [9] E. D. Goldberg : Environment. 28 (8), 17 (1986)
- [10] 大黒久夫 : 最新の底毒性, 無毒性船底防汚塗料について : 塗裝工學, Vol. 27, No. 3 (1992)
- [11] 電氣化學協會 : 海生生物汚損對策面談會編 : 海生生物汚損對策マニュアル, 技報堂出版 (1991)
- [12] 大島重義 : 船底塗料の戦後の進歩. 塗料工學, 6月 (1963)



성 호 진

- 1952년 9월 1일생
- 1996년 공학석사 (부경대학교)
- 1998년 현재 동주산업(주) 기술부장
- 관심분야 : 선박도료