

수산 시설용 재료의 내후성에 관한 연구
2. 부력재용 플라스틱 재료의 내후성

김 태 호

국립수산진흥원
(2001년 3월 15일 접수)

**Resistance to Weathering with Materials for
Fisheries Facilities**
2. Photodegradation of Plastic Materials for Floatation Unit

Tae-Ho KIM

National Fisheries Research and Development Institute

(Received March 15, 2001)

Abstract

In order to analyze the photodegradation of plastic materials for floats or frames of fisheries facilities, weathering experiment on 3 kinds of plastic materials like high density PE of Korea(KHDPE) and Norway(NHDPE) and high strength PVC(Hi-PVC) was carried out during 900 hours exposure by using xenon light source of weather-Ometer. The results obtained are as follows;

With increasing of ultraviolet radiation(UVR) time, a remarkable losses in the mechanical properties of each specimen were observed except for the remaining strain of HDPE materials.

As NHDPE lost almost 15% of its initial tensile stress during a 900 hours exposure followed by KHDPE 12% and Hi-PVC 6%.

In addition, the remaining tensile stress $RS(kg/mm^2)$ decreases almost linearly with the lapse of exposure time to light $Y(Year)$ and the empirical equations of each specimen computed as follows;

$$KHDPE : RS = 2.6769 - 0.0003Y(r^2 = 0.63)$$

$$Hi-PVC : RS = 5.3470 - 0.0003Y(r^2 = 0.91)$$

$$NHDPE : RS = 2.4929 - 0.0004Y(r^2 = 0.97)$$

It was observed by scanning electron microscope that all specimens with UVR time had started to decompose and had bubbled areas and small holes.

Key words : Weathering, Photodegradation, Plastic materials, Ultraviolet, Remaining stress

서 론
최근 수산 시설물의 부력재나 프레임 등에 많이 사용되고 있는 플라스틱 재료는 장기간 수면 상에 설치되므로 태양광, 염분, 습도, 비, 바람, 미생물의 침해 등과 같은 화학적 요인과 외력의 반복 작

용으로 인한 피로나 마모와 같은 물리적 요인의 복합적 영향으로 그 물성이 서서히 저하되며, 이로 인하여 시설물의 수명이 저하된다(Kanehiro and Kasu, 1988b). 이와 같이 수산 시설물의 내구성에 미치는 외적 요인은 여러 가지가 있지만 그 중에서도 에너지 인자로서 가장 유해한 영향을 미치는 것은 태양 광선 중의 자외선이다(Kanehiro et al, 1988a). 특히 수면 상에 노출되어 있는 그물살이나 부력재의 경우 태양 광선중 자외선의 영향을 직접 받으면 그 내구성이 저하되므로 자외선 열화 기구를 구명하는 것은 그 시설물의 내구성을 평가하는 데 있어 매우 중요한 요소이다(Beveridge, 1996).

따라서 전보(Kim et al, 2000)에서는 수산 시설용 그물살의 자외선 열화 기구에 대하여 연구한 바 있으며, 본 연구에서는 수산 시설물의 내구성을 평가하기 위한 기초 단계로 부력재 또는 프레임용 재료로 많이 사용되고 있는 3종류의 플라스틱 재료에 대하여 실내에서 축진 내후성 시험기를 사용하여 인공 광원을 900시간동안 조사한 후 시간의 경과에 따른 시료의 물성 변화를 측정하였으며, 각 표본 시료의 표면 및 파면에 대한 전자 현미경 촬영을 통하여 형태적 변화를 비교·분석하였다.

재료 및 방법

1. 시료 및 시험편

실험에 사용된 시료의 제원 및 시험편의 규격은 각각 Table 1 및 Fig. 1과 같다. 시료는 Table 1에서와 같이 국내 고밀도 PE(KHDPE) 및 고강도 PVC(Hi-PVC)와 노르웨이의 Helgeland Plast 사의 PolarCikel 고밀도 PE(NHDPE)의 3종이며, 시험편은 Fig. 1과 같은 Dog-bone형으로 전체 길

이는 100mm이다.

2. 실험 장치 및 방법

실험에 사용된 자외선 조사 장치는 축진 내후성 시험기인 웨더 미터(Weather-Ometer Atlas, ci65/xw)이며, 이것은 시험편을 회전 프레임 상의 홀더에 설치하고 일정 기간 인공 광원을 사용하여 자외선을 폭로하는 장치이다. 이 경우 자외선은 인공 광원인 제논 램프로써 제현하였다.

본 실험에서는 전보(Kim et al, 2000)에서와 같이 자외선의 자외부 주 피크를 300nm로 조정하였으며, 강우 효과를 재현하기 위하여 18분 간격으로 시료에 물이 뿌려지도록 하였다. 이 경우 실험 조건은 광량이 0.35J/W²이 되도록 조정하였으므로 건조시 웨더 미터 내부의 온도 및 상대 습도는 각각 63°C와 50%였으며, 강우시에는 온도가 52°C로 유지되었다.

이상과 같은 조건하에서 인공 광원을 계속해서 300시간 조사하게 되면 태양광에 의한 옥외 폭로시의 약 1년치의 광량과 같게 되므로 (Kim et al, 2000) 본 실험에서는 자외선 총 조사 시간을 자연 광원 약 3년치에 상당하는 900시간으로 하였으며,

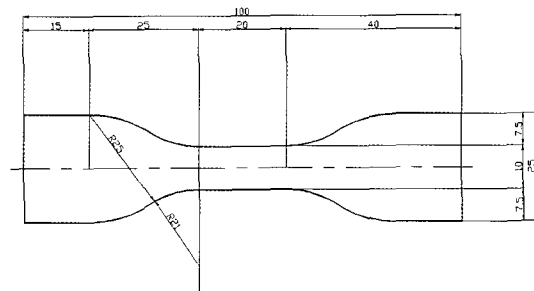


Fig. 1. Dimensions of specimen used for test (Unit : mm).

Table 1. Specifications of specimen used for test

Materials	Diameter of pipe (mm)	Thickness of pipe (mm)	Tensile stress (kg/mm ²)	Strain to break (%)	Modulus (kg/mm ²)
KHDPE*	300	21.8	2.8	195.9	36.0
Hi-PVC	300	12.6	5.4	57.7	64.6
NHDPE**	300	12.0	2.5	285.3	34.9

* means HDPE of Korea and ** does it of Norway.

자외선 조사 시간별 시료의 내후성 변화를 측정하기 위하여 100(광량 : 126kJ), 300(광량 : 378kJ), 600(광량 : 756kJ) 및 900(광량 : 1,134kJ)시간마다 각각의 시료를 채집하였다. 채집된 시료는 만능 시험기(Instron 4204)를 사용하여 표준 상태에서 200mm/min의 속도로 인장 시험을 행하였으며, 자외선이 조사되지 않는 미처리 상태의 시료에 대해서도 물성을 조사하였다.

한편 시료를 10⁻²mm Hg의 압력으로 금증착(Gold coating)시킨 후 주사형 전자 현미경(JSM-35, Jeol Co., Japan)에 의해 자외선 조사에 따른 시료의 표면 및 파면 형태의 변화를 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 물성 변화

수산 시설물의 부력재 또는 프레임용 재료로 많이 사용되고 있는 국내 고밀도 PE, 고강도 PVC 및 노르웨이 고밀도 PE의 3종에 대하여 인공 광원을 100, 300, 600 및 900시간 조사한 후 인장 시험을 실시하고 잔여 인장 응력, 파단 신장률 및 탄성률의 변화를 조사한 결과는 각각 Fig. 2, 3 및 4와 같다.

먼저 Fig. 2에서 보면, 자외선 조사 시간이 경과함에 따라 세 시료 모두 인장 응력이 거의 직선적으로 감소하기 시작하였으며, 특히 폭로 3년치에 해

당하는 900시간인 때의 잔여 응력은 고강도 PVC에서 94%로 가장 높게 나타나 실험 대상 재료 중에서 강도면에서는 자외선에 대한 내성이 가장 컸다. 그 다음은 국내 고밀도 PE와 노르웨이 고밀도 PE가 각각 88%와 85%로 비슷한 경향을 나타내었다. 또한 Fig. 2로부터 잔여 응력 RS(kg/mm²)와 자외선 폭로 기간 Y(Year)와의 상관 관계를 구해 보면 다음과 같은 실험식이 얻어진다.

$$\begin{aligned} \text{KHDPE} : RS &= 2.6769 - 0.0003Y \quad (r^2=0.63) \\ \text{Hi-PVC} : RS &= 5.3470 - 0.0003Y \quad (r^2=0.91) \\ \text{NHDPE} : RS &= 2.4929 - 0.0004Y \quad (r^2=0.97) \end{aligned}$$

Fig. 3은 자외선 조사 시간과 잔여 파단 신장률

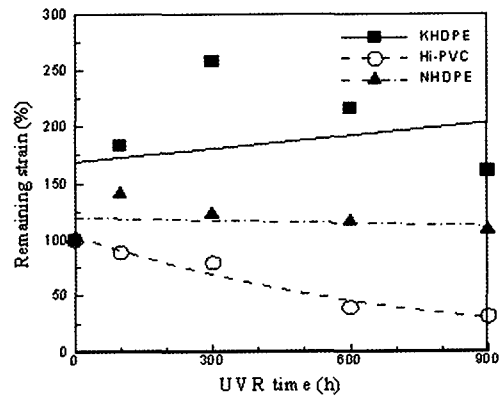


Fig. 3. Remaining strain of specimens after 900h exposure to UVR.

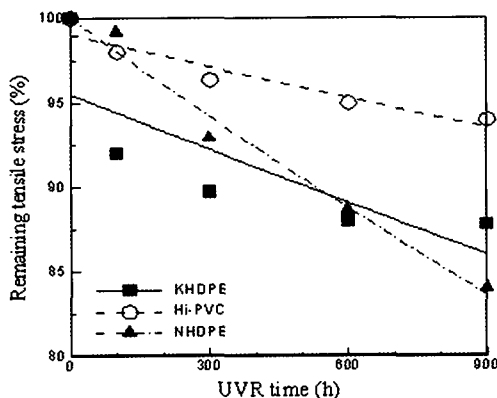


Fig. 2. Remaining tensile stress of specimens after 900h exposure to ultraviolet radiation (UVR).

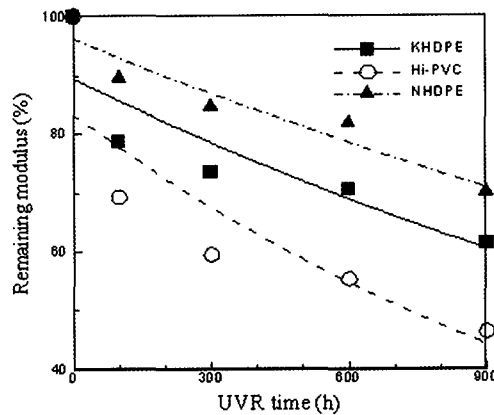


Fig. 4. Remaining modulus of specimens after 900h exposure to UVR.

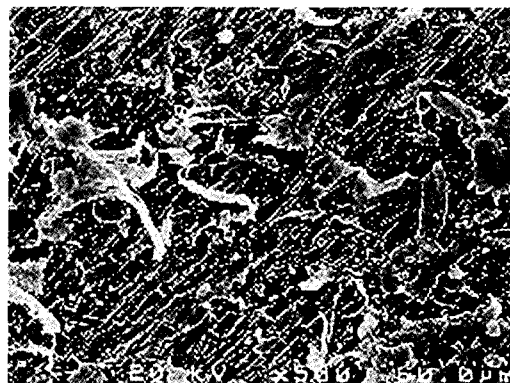
과의 관계를 나타낸 것이다. 이것에서 보면 고강도 PVC의 경우 자외선 조사 시간이 경과함에 따라 파단 신장률이 계속 감소하였으며, 특히 600시간 이후에는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이에 비하여 고밀도 PE의 경우 광원이 작용하게 되면 처음에는 파단 신장률이 미처리된 상태의 그것보다 크게 증가하다가 시간이 경과할수록 감소하는 불규칙적인 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 고밀도 PE의 용점이 상대적으로 낮기 때문에 발생된 것으로 사료된다.

Fig. 4는 자외선 조사 시간과 잔여 탄성률과의 관계를 나타낸 것이다. 이것에서 보면 세 시료 모두 시간이 경과됨에 따라 잔여 탄성률이 감소하였으며, 900시간인 때의 잔여 탄성률은 노르웨이 고밀도 PE의 경우 71%로 가장 컸다. 그 다음은 국내 고밀도 PE 와 고강도 PVC의 순으로 각각 52%와 49%로 나타났으며, 특히 고강도 PVC의 경우에는 잔여 응력이 94%로 가장 큰 것과 대조를 이루었다.

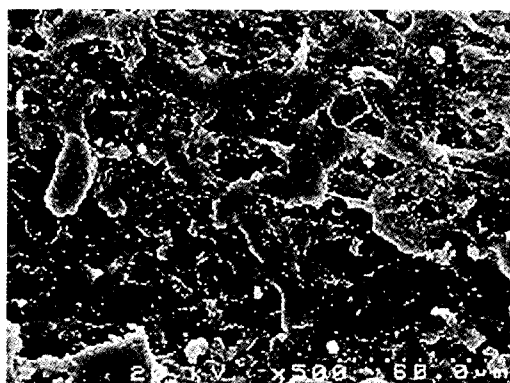
이상과 같이 자외선 조사 시간의 변화에 따른 수산 시설용 플라스틱 재료의 물성 변화를 분석해 본 결과, 잔여 신장률과 탄성률이 상대적으로 높게 나타난 고밀도 PE의 경우 유연성이 크게 요구되는 양식 시설용 프레임이나 부력재로 사용하고, 잔여 응력이 큰 반면 파단 신장률이 작은 고강도 PVC의 경우 부력재의 길이를 최대한 짧게 구성하는 것이 시설물의 내구성 증대에 보다 효과적이라고 사료된다. 한편 국내 고밀도 PE는 잔여 응력과 파단 신장률에 있어서 노르웨이 고밀도 PE보다 높게 나타나 재료의 내후성 측면에서 보다 우수한 것으로 확인되었다.

2. 표면 및 파면의 형태적 변화

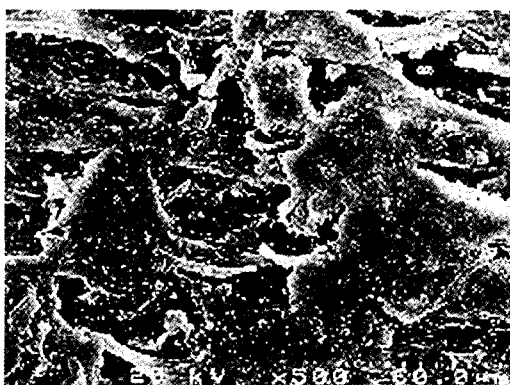
Fig. 5는 고강도 PVC 시료의 표면에 대하여 주사형 전자현미경으로 500배 확대 촬영한 것으로 (A)는 자외선 조사 전의 상태이고, (B)는 자외선이 조사되어 300시간이 경과된 상태이며, (C)는 900시간 경과된 상태이다. 이것에서 보면 자외선 조사 전과 후의 시료의 표면 형태는 매우 다르게 나타났다. 특히 300시간 경과되었을 때부터 시료의 표면에 물방울 형상과 작은 구멍이 나타났으며, 900시



(a)



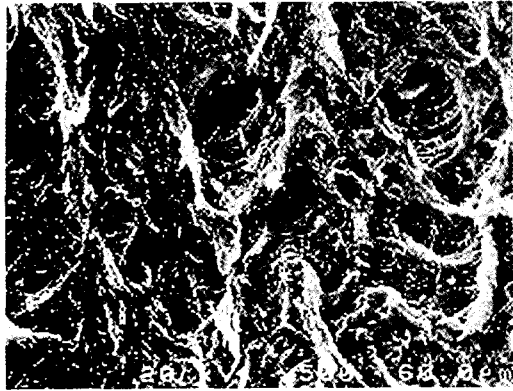
(b)



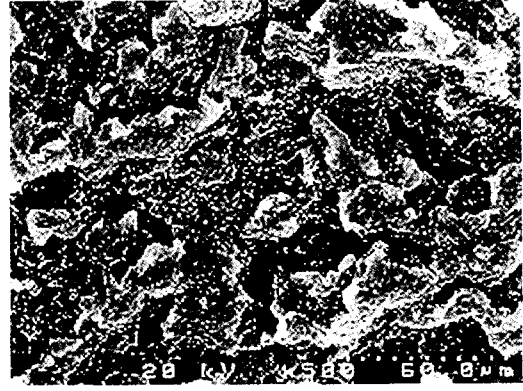
(c)

Fig. 5. Surface morphologies of Hi-PVC with UVR time.

(A) 0h (B) 300h (C) 900h



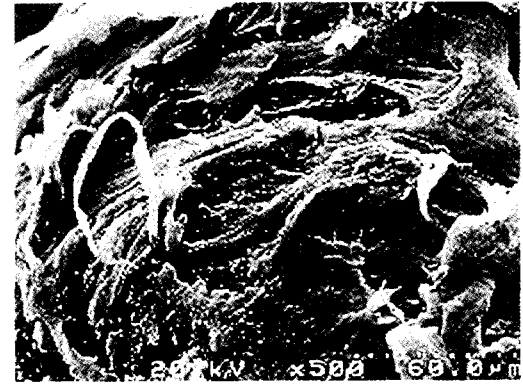
(a)



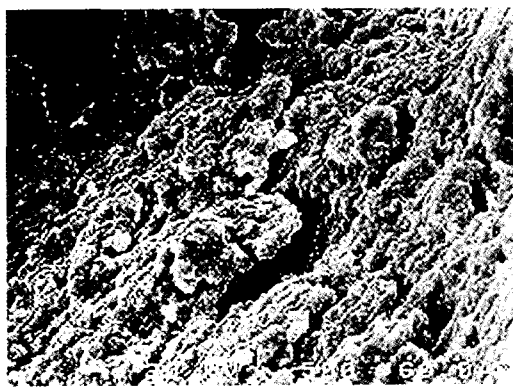
(a)



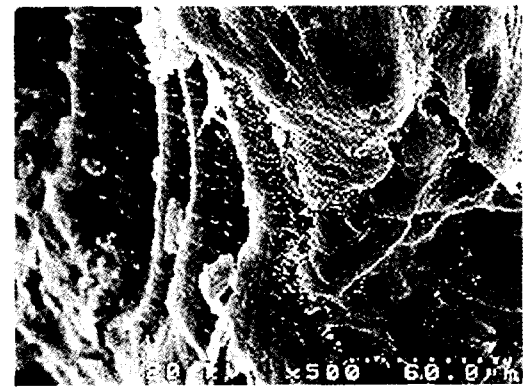
(b)



(b)



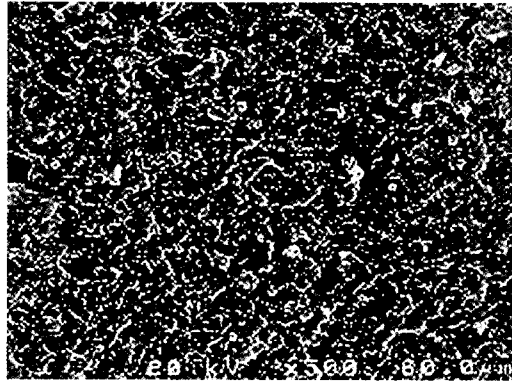
(c)



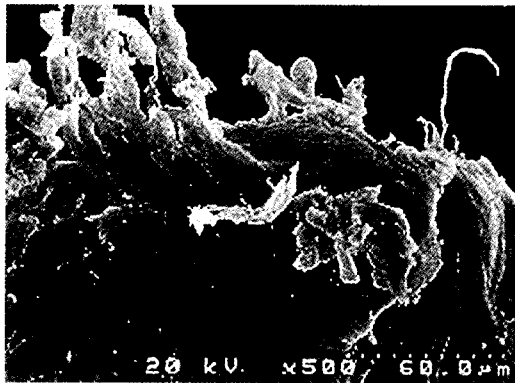
(c)

Fig. 6. Fracture morphologies of KHDPE with UVR time.
(A) 0h (B) 300h (C) 900h

Fig. 7. Fracture morphologies of Hi-PVC with UVR time.
(A) 0h (B) 300h (C) 900h



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. Fracture morphologies of NHDPE with UVR time.

(A) 0h (B) 300h (C) 900h

간 경과된 경우에는 이와 같은 현상이 더욱 두드러졌는데, 그 이유는 자외선의 영향에 의해 고분자가 분해되었기 때문이며, 특히 표면의 작은 구멍은 가스 방출에 의해 발생된 것으로 사료된다(Kirkwood, 1977).

Fig. 6~8은 국내 고밀도 PE, 고강도 PVC 및 노르웨이 고밀도 PE의 파면을 전자 현미경으로 확대 촬영한 것이다. 이들 사진에서 보면 시료의 파면 형태는 재질이 같은 고밀도 PE인 Fig. 6과 Fig. 8에서 비슷하게 나타났으며, 자외선이 조사되면 파면의 형태가 미처리된 상태의 그것에 비하여 매우 다르게 나타났다. 즉 파면이 길게 늘어져 있거나 굴곡을 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 고강도 PVC의 경우 자외선 조사 후 300시간까지는 자외선이 조사되기 전의 상태와 큰 차이는 없었으나, 900시간이 경과된 경우 파면에 물방울 형상이 현저하게 나타나 자외선의 영향을 받은 것이 확인되었다.

이상과 같이 자외선의 영향에 의한 플라스틱 재료의 표면 및 파면의 형태를 분석해 본 결과, 자외선의 영향에 의해 시료의 표면이 녹거나 표면에 물방울 형상이 뚜렷하게 나타났고 분자 구조의 분해로 인해 작은 구멍이 생겼으며, 이로 인하여 시료의 인장 응력 등 물성이 저하된 것으로 사료된다(Kirkwood, 1977).

요 약

수산 시설물의 내구성을 평가하기 위한 기초 단계로 부력재 또는 프레임용 재질로 많이 사용되고 있는 국산 고밀도 PE 및 고강도 PVC와 노르웨이 고밀도 PE에 대하여 인공 광원을 조사한 후 시간의 경과에 따른 시료의 물성과 그 표면 및 파면의 형태적 변화를 비교·분석하였다. 실험에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 자외선 조사 시간이 경과됨에 따라 세 시료 모두 인장 응력과 탄성률은 미처리된 초기의 그것보다 크게 감소하였으나, 파단 신장률의 경우 처음에는 증가하다가 다시 감소하는 불규칙적인 경향을 나타내었다.
- 2) 잔여 응력 $RS(hg/mm^2)$ 와 자외선 폭로 기간

Y(Year)와의 상관 관계는 다음과 같이 나타났다.

KHDPE : $RS = 2.6769 - 0.0003Y$ ($r^2 = 0.63$)

Hi-PVC : $RS = 5.3470 - 0.0003Y$ ($r^2 = 0.91$)

NHDPE : $RS = 2.4929 - 0.0004Y$ ($r^2 = 0.97$)

- 3) 전자 현미경 촬영 결과, 자외선의 영향으로 시료의 표면에 물방울 형상이 나타났으며, 자외선 조사 시간이 경과됨에 따라 분자 구조의 분해로 인하여 작은 구멍이 확인되었다.

참고문헌

- Beveridge, M.(1996) : Cage Aquaculture Second Edition, Fishing News Books, Oxford, 287~291.
- 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. (1988b) : Mechanism of photodegradation of nylon netting twine, Nippon Suisan Gakkaishi 54(10), 1777~1782.
- Kim, T. H., Kim, K. H., Kim, J. O. and Jeong, E. C. (2000) : Resistance to weathering with materials for fisheries facilities. 1. Photodegradation mechanisms of netting twines for fisheries facilities, Bull. Korean Fish. Tech. Soc. 36(1), 45~53.
- Kirkwood, B. H. (1977) : Microscopical observations of the abrasive and ultraviolet deterioration of Nomex Aramid Fiber, Textile Research Journal, 171~177.